JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

359. Band.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium
der Universität Leipzig.

Phototropieerscheinungen bei Fulgiden und anderen Stoffen;

von *Hans Stobbe*.

(Eingelaufen am 8. December 1907.)

Die vorliegende Abhandlung zerfällt in mehrere Kapitel, deren Titel ich der besseren Uebersicht wegen voranstelle.

- I. Die Fulgide; allgemeine Schilderung ihrer Lichtempfindlichkeit.
- II. Die Phototropie des Triphenylfulgides.
- III. Optische Analyse der Phototropieerscheinungen unter Verwendung der Spectralfarben.
- IV. Theorie der Phototropieerscheinungen.
- V. Beziehungen zwischen Erregungszonen, Aufhellungszonen und der Lichtabsorption der Fulgide.
- VI. Das Gleichgewicht der beiden Fulgidformen.
- VII. Die Besonderheit des Lichtgleichgewichtes.
- VIII. Energetische Betrachtungen.
- IX. Eine Parallele der Phototropie mit der Phosphoreszenz und ähnlichen Erscheinungen.
- X. Vergleich der phototropen Eigenschaften verschiedener Fulgide. 1) Phototrope und nicht phototrope

Fulgide. — 2) Beziehungen zwischen Farbe, Erregungs- und Aufhellungszonen verschiedener Fulgide. — 3) Ueber den Grad der Erregung verschiedener Fulgide. — 4) Beziehung der Phototropie zur Constitution der Fulgide. — 5) Furylfulgide.

XI. Phototropieerscheinungen farbloser Stoffe, insbesondere des Tetrachlorketonaphtalins.

XII. Das Gesetz von der gegenseitigen Lage der Erregungs- und Aufhellungszonen.

XIII. Phototropie des Benzaldehydphenylhydrazons und der Osazone der Benzilreihe.

XIV. Schlussbemerkungen.

Kapitel I.

Die Fulgide.

Allgemeine Schilderung ihrer Lichtempfindlichkeit.

Die Fulgide, die nach einer von mir aufgefundenen Methode¹⁾ in bequemer Weise darzustellen sind, haben die allgemeine Formel

(R = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl.) Sie haben ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen und sind, mit Ausnahme der rein aliphatischen, farbig — gelbgrün, gelb, orange, roth, purpurroth bis congo Braun. Die Mehrzahl von ihnen wird durch Lichtstrahlen in sehr mannigfacher und merkwürdiger Weise verändert²⁾, theils „vorübergehend“, theils „dauernd“.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 2232 (1904); **38**, 3673 (1905); diese Annalen **349**, 333 (1906).

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 2236 (1904).

Im ersten Falle der „*vorübergehenden Zustandsänderungen*“ entstehen *chemisch identische* Stoffe, die in der Dunkelheit wieder in das ursprüngliche Fulgid zurückverwandelt werden. (Reversible Zustandsänderungen, umkehrbare Photoreactionen.)

Im zweiten Falle der „*dauernden Zustandsänderung*“ entstehen *chemisch verschiedene* Stoffe, die nicht wieder in das ursprüngliche Fulgid zurückgeführt werden können. (Irreversible Zustandsänderungen, nicht umkehrbare Photoreactionen.)

Welcher von beiden Fällen eintritt, oder besser gesagt, welcher von beiden überwiegt, hängt von der Dauer der Lichtwirkung und von vielen anderen Factoren ab.

Um nun diese theilweise recht complicirten Verhältnisse in übersichtlicher Weise zu erläutern, wähle ich aus dem umfangreichen Thatsachenmateriale zunächst ein besonderes typisches Beispiel, das Triphenylfulgid,

aus. Es bildet orangerothe, monokline Krystalle von scharf ausgeprägtem Pleochroismus (Axe *a* rubinroth, *b* gelborange, *c* rothorange); sein Pulver ist orangegelb. Wird das für die Dunkelheit farbenconstante Fulgidpulver bei Zimmertemperatur mit Sonnenlicht oder dem Lichte einer Bogenlampe bestrahlt, so nimmt es bereits nach einigen Minuten eine braune Farbe an, die sich im Verlauf einer Viertelstunde bis zu dunkelbraun vertieft, und bei darauffolgendem eintägigen Verweilen in der Dunkelheit wieder verschwindet. Diese Erscheinung kann man wiederholt beobachten, wenn man abwechselnd Licht und Dunkelheit auf das Fulgid wirken lässt. Das braun gewordene Fulgid, die neue braune Modification, ist chemisch identisch mit dem ursprünglichen orangegelben Fulgide. Beide geben identische Lösungen; ihre Verschiedenheit ist an den festen Zustand gebunden. Aus der übersättigten Lösung krystallisirt in der Dunkelheit immer nur das orange Fulgid aus.

Aus allen diesen Beobachtungen folgt, dass hier eine umkehrbare Photoreaction vorliegt, wie sie schon früher in ähnlicher Weise von W. Marckwald³⁾ an dem Chinochinolinchlorhydrat und dem β -Tetrachlor- α -ketonaphtalin, von Biltz⁴⁾ an verschiedenen Osazonen der Benzilreihe und von Pabst⁵⁾ am Dibenzylaminbenzil beobachtet worden ist. Marckwald hat diese merkwürdige Zustandsänderung „Phototropie“ genannt. Das Triphenylfulgid gehört also zu den phototropen Stoffen.

Ausser dieser phototropen Zustandsänderung vollzieht sich an dem Triphenylfulgid nun noch eine zweite Lichtreaction. Man beobachtet nämlich bei häufig abwechselnder Bestrahlung und Verdunkelung des Fulgides, dass die Nüancendifferenz zwischen Orangegelb und Braun immer kleiner wird, dass ferner das Orange bei vieltägiger oder mehrwöchiger Insolation immer mehr verblasst und dass die schliesslich entstandene hellgelbe Farbe bei verschiedener Intensität der Beleuchtung nicht mehr variiert. In diesem Falle sind andere, vom Fulgid chemisch verschiedene Stoffe — Photoanhydride — entstanden, die nun nicht mehr in das ursprüngliche orangegelbe und natürlich auch nicht in das braune Fulgid zurückverwandelt werden können. Ihre Constitution ist neuerdings erforscht, so dass in aller nächster Zeit über sie berichtet werden kann.

Wir sehen also, dass bei dem Triphenylfulgid *die erste umkehrbare Photoreaction von einer zweiten nicht umkehrbaren Photoreaction begleitet ist*. Obwohl nun diese Doppelwirkung des Lichtes begreiflicherweise das Studium der Vorgänge anfangs erschwerte, ist es mir doch gelungen, sie beide gesondert zu untersuchen und ihre Gesetzmässigkeiten zu ergründen. Speziell bei der Erforschung der phototropen Erscheinungen, über die allein in dieser Abhandlung berichtet wird, hat mich Herr

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **30**, 140 (1899).

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **30**, 527 (1899).

⁵⁾ Dissertation Leipzig 1902, Seite 15.

Richard Haertel in der eifrigsten und geschicktesten Weise unterstützt.

Kapitel II.

Die Phototropie des Triphenylfulgides.

Orientirende Versuche mit Farbenfiltern. Das für die Dunkelheit farbenconstante, gepulverte Triphenylfulgid wird in möglichst gleicher Schichtdicke zwischen zwei dünne Glasplatten, die an den Rändern verklebt sind, vertheilt, die Hälfte der Fläche mit schwarzem Papier verdeckt und dann mit dem Lichte einer Bogenlampe bei annähernd constanter Zimmertemperatur bestrahlt. Hierbei färbt sich, wie bereits erwähnt, die belichtete Fläche braun. Wird dann die braun gewordene Fläche nochmals getheilt und zur Hälfte unter einem Blaufilter z. B. einem Kobaltglase weiter belichtet, so vertieft sich die braune Farbe unter dem Filter in wenigen Minuten zu Schwarzbraun. Man hat also im Ganzen auf der Fulgidfläche drei Felder I, II und III von verschiedener Farbnüance, wie die folgende Figur I veranschaulicht.

Fig. I.

Bestrahlt man dann die schwarzbraune Fläche III mit directem Bogenlichte, so verliert sie allmählich ihre tiefe Nüance und wird braun wie II. Es ist kein Unterschied zwischen beiden zu erkennen; die Gesamtfläche II und III macht den Eindruck, als ob sie von Anfang an nur mit weissem Lichte beleuchtet gewesen wäre. Hieraus folgt, dass

- 1) die blauen Strahlen einen grösseren farbvertiefenden Effect hervorrufen, als das weisse Licht, und dass

- 2) das combinirte weisse Licht Strahlen enthalten muss, die den blauen entgegenarbeiten und die dann für sich allein entweder gar keine oder nur eine schwächere Wirkung auf das Fulgid ausüben können, als das weisse Licht.

Dass dem so ist, war leicht zu beweisen. Wir brauchten nur das schwarzbraune Feld III und das braune Feld II unter Gelb- und Rothfilter zu beleuchten, um uns sofort zu überzeugen, dass in beiden Fällen gerade so wie durch die Dunkelheit die Farbe allmählich verblasst und das ursprüngliche orangegelbe Fulgid zurückgebildet wird.

Diese sonderbaren Erscheinungen wurden in der Folge weiter studirt mit Zuhülfenahme der verschiedensten *Farbenfilter*, mit farbigen Gläsern aller Nüancen, ferner mit den häufig beschriebenen Lösungen farbiger anorganischer Salze oder organischer Farbstoffe in Gelatine, Collodium, Wasser, Alkohol und anderen Flüssigkeiten. Aber alle diese zahlreichen Versuche, deren Einzelbeschreibung ich unterlasse, führten nur zu Ergebnissen, die zwar werthvoll für das weitere Studium waren, die uns jedoch kein klares Bild der merkwürdigen Lichtreactionen lieferten. Erst als wir unsere Beobachtungen unter Verwendung der reinen *Spectralfarben* fortsetzten, gelang es uns, die Erscheinungen in systematischer Weise zu studiren und eine exacte *optische Analyse der phototropen Prozesse* durchzuführen, wie sie vor uns weder von Marckwald noch von anderen Forschern erprobt worden war.

Kapitel III.

Optische Analyse der Phototropieerscheinungen unter Verwendung der Spectralfarben.

Versuchsanordnung. Das für diese Untersuchungen erforderliche lichtstarke Spectrum lieferte uns ein Spectrograph⁶⁾

⁶⁾ D. R. P. Nr. 56408. Vergl. Hans Lehmann, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1904, 131.

(aus der optischen Werkstätte von C. A. Steinheil Söhne in München), der uns von dem hiesigen physikalischen Institute in der liebenswürdigsten Weise zur Verfügung gestellt wurde. Ich möchte nicht unterlassen, auch an dieser Stelle Herrn Professor Wiener und insbesondere Herrn Privatdocenten Dahms, der uns mit der Handhabung des Apparates vertraut machte, meinen besten Dank auszusprechen. Der Spectrograph zerlegt das Licht einer mit Portraitobjectiv Serie Ia (relative Oeffnung 1 : 2,3) $f = 30$ cm von Voigtländer & Sohn, Braunschweig, versehenen Projectionslampe mittelst eines Prismas von 90 mm Flächendurchmesser in seine Bestandtheile und entwirft auf der Matzscheibe der am Fernrohr angebrachten photographischen Camera ein 25 mm langes Spectrum von ausserordentlicher Lichtstärke⁷⁾. Zur Fixirung und Ausmessung des Spectrums wurde der Apparat so eingestellt, dass die Natriumlinie mit einer auf der Mitte einer 9×12 cm Platte eingätzten Linie zusammenfiel; dann wurde das Emissionsspectrum des elektrischen Kohlebogens photographirt und aus den Cyan- und Kohlenstofflinien ein Maassstab construirt, der mit einer für die geringe Dispersion zulässigen Genauigkeit die Wellenlängen der Spectralbezirke abzulesen gestattete.

Die zu untersuchenden Fulgide wurden in der oben beschriebenen Weise zwischen zwei Glasplatten (3×9 cm) eingepresst, jedesmal an einer markirten Stelle in die Cassette eingelegt und mit den Spectralfarben belichtet.

Versuchsergebnisse. Nach einer Belichtungszeit von zwei Minuten ist auf der Fläche des orangegelben Triphenylfulgides ein breiter dunkler Streifen auf hellem Grunde sichtbar — eine braune „Zone“ —, deren Farbintensität von den Rändern aus nach der Mitte zunimmt. Diese Zone liegt zwischen den Linien E und G des Spectrums. Das Triphenylfulgid ist also bei

⁷⁾ Andere Spectra, z. B. das des kleinen Vogel'schen Spectrographen oder das des Krüss'schen Spectroskopes, waren für unsere Zwecke viel zu lichtschwach.

zwei Minuten langer Bestrahlung nur in einem ganz bestimmten Strahlengebiete „erregt“ worden und zwar vornehmlich durch die blauen Strahlen. Belichtet man nun aber länger, bis zehn Minuten lang, so erweitert sich die „Erregungszone“, aber nur in der Weise, dass die eine Zonengrenze über G hinaus nach dem Gebiete der kurzwelligen Strahlen bis zum Ultraviolett verschoben wird; die andere Zonengrenze bei E bleibt im Wesentlichen bestehen. *Das orangegelbe Triphenylfulgid ist daher blau- und violetteempfindlich.*

Wird dann für den umgekehrten Versuch die Gesamtfläche des ausgebreiteten Triphenylfulgides unter einem Blaufilter (Kobaltglas oder besser Blauviolettglas von Schott und Gen. in Jena) bis zur schwarzbraunen Farbe erregt und diese erregte Substanz zwei Minuten lang mit den Spectralfarben beleuchtet, so zeigt sich dieses Mal ein heller Streifen auf dunklem Grunde, eine orangegelbe Zone, deren Farbnuance in der Mitte am hellsten ist und an den Rändern immer tiefer wird. Diese „Aufhellungszone“ liegt zur Hauptsache im Roth und Gelb zwischen den Linien E und B; sie wird durch längere Belichtung in ihrer Ausdehnung nicht verändert. *Das erregte, schwarzbräune Fulgid ist also gelb- und rothempfänglich.* Es verwandelt sich unter der Einwirkung dieser langwelligen Strahlen in das orangegelbe Fulgid zurück.

Das Endresultat dieser letzteren Reaction ist also dasselbe, wie wenn das erregte schwarzbraune Fulgid in der Dunkelheit belassen worden wäre. Die Verschiedenheit beruht nur darin, dass die Geschwindigkeit der Aufhellungsreaction bei der Bestrahlung mit gelbem oder rothem Lichte etwa 1000—2000 Mal grösser ist als in der Dunkelheit; bei Zimmertemperatur im ersten Falle etwa zwei Minuten, im anderen Falle etwa einen ganzen Tag.

Zur Veranschaulichung dieser Erscheinungen mögen die folgenden Figuren dienen; sie sind den graphischen Darstellungen der Banden in den Absorptionsspectren nachgebildet. Figur II (Seite 9) stellt die Erregung des Fulgides bei einer Be-

lichtungsdauer von zwei Minuten dar. Das dunkle Feld ist das erregte, das helle Feld das nicht erregte Gebiet. Je höher die Begrenzung der dunklen Fläche, desto tiefer die Farbnüance. An ihrem Scheitel, dort wo die Fläche die obere Horizontale

Fig. II.

Erregungszone des Triphenylfulgides.

Dauer der Bestrahlung: 2 Minuten.

Fig. III.

Erregungszone des Triphenylfulgides bei längerer Bestrahlung.

Fig. IV.

Aufhellungszone des erregten Triphenylfulgides.

Dauer der Bestrahlung: 2 Minuten.

berührt, erscheint die Substanz schwarzbraun; an den Schwellen der dunklen Fläche in der Gegend der Linien E und G nähert sich die Farbe dem Orange; alle anderen Punkte der gekrümmten Linie stellen die Zwischennüancen vom hellsten bis tiefsten Braun vor. Figur III veranschaulicht die Erregungszone des Fulgides bei längerer Belichtungsdauer. Man sieht, wie das

erregte Gebiet sich nach dem Violett ausdehnt. Figur IV giebt ein Bild von der Aufhellung des vorher erregten Fulgides. Die helle Fläche ist die Aufhellungszone; in der Gegend zwischen den Linien B und E auf der unteren Horizontale ist der hellste Farbenton, der sich beim Ansteigen der gekrümmten Linien nach rechts und links allmählich bis zum Schwarzbraun vertieft.

Kapitel IV.

Theorie der Phototropieerscheinungen.

Die soeben geschilderten Thatsachen finden ihre einfachste Deutung in der Annahme, dass nicht etwa unendlich viele verschiedenfarbige Fulgidmodificationen existiren, sondern dass es im Ganzen nur zwei einheitliche Fulgidformen A und B giebt, von denen A die hellste und B die tiefste Farbtönung haben soll. Das einheitliche orangegelbe Fulgid A ist nur beständig im Finstern oder bei gänzlicher Abwesenheit von erregenden Strahlen; das einheitliche, dunkle Fulgid B ist nur beständig im blauen und violetten Lichte. Alle übrigen Gebilde von dazwischen liegenden Farbtönen sind Mischformen; in denen A und B in wechselnden Antheilen vorhanden sind. Es gilt also folgende Beziehung:

Das ganze System ist homogen. Dies folgt mit grosser Wahrscheinlichkeit aus den Versuchsergebnissen, die bei der Behandlung von Fulgidkrystallen erhalten wurden.

Ein mit blauem Lichte bestrahlter, ursprünglich orangerother Triphenylfulgidkrystall erscheint dunkelroth. Die Oberfläche erfährt nach unserer mikroskopischen Prüfung ausser dem Farbwechsel keine Veränderung; der Glanz bleibt dem ursprünglichen gleich, Risse und Trübungen sind nicht zu be-

merken⁸⁾. Das Axenverhältniss wird ebenfalls nicht geändert; nur die Intensität der pleochroitischen Merkmale ist, wie zu erwarten war, anders geworden. Der erregte Krystall stellt also einen Mischkrystall vor, ohne Grenzflächen zwischen den beiden Formen A und B. Wie hat man sich nun dieses einphasige Gebilde vorzustellen? Hierfür giebt es zwei Möglichkeiten. Entweder bilden die beiden Stoffe eine feste Lösung von B in A und umgekehrt, oder die Mischformen sind lockere chemische Verbindungen etwa von der Beschaffenheit einer „racemischen Verbindung“. Zur Zeit ausser Stande eine Entscheidung hierfür zu treffen⁹⁾, gebe ich der ersten Auffassung den Vorzug, da sie die grössere Wahrscheinlichkeit hat.

Wird also ein Fulgidkrystall erregt, so dringt der neu entstandene Stoff B von der Oberfläche aus in das feste Lösungsmittel¹⁰⁾ ein. Diese Diffusion verlangsamt sich aber mit der Entfernung von der Oberfläche, erstens wegen der grossen inneren Reibung des starren Systems und zweitens wegen der veränderten Lichtabsorption der neu entstehenden Oberflächenschicht. Hieraus folgt, dass der Krystall überhaupt nur in seinen obersten Schichten erregt werden kann und dass sich in diesen Schichten Krystallräume bilden mit stetig wechselnder Concentration von B und A. Als Beweis hierfür braucht man nur einen Fulgidkrystall direct nach der Erregung zu spalten; man erkennt dann, wie der unverändert gebliebene helle Krystallkern von einer ganz schmalen dunklen Zone umhüllt ist.

⁸⁾ Das Mattwerden der Krystalloberfläche bei langer Bestrahlung ist nicht die Folge der phototropen Umlagerung, sondern der dauernden Umformung des Fulgides in seine chemisch differenten Photoanhydride.

⁹⁾ Die Bestimmung der Löslichkeitscurven und Schmelzcurven, die eine Entscheidung bringen könnte, ist in diesem Falle nicht ausführbar, da beide Fulgidformen identische Lösungen liefern und da das Fulgid B, wie später gezeigt werden wird, schon weit unterhalb des Schmelzpunktes in A verwandelt wird.

¹⁰⁾ In der Mehrzahl der bisher beobachteten Fälle bildet sich eine krystallinische, feste Lösung aus flüssigen Gemischen.

Kapitel V.

Beziehungen zwischen den Erregungszonen, Aufhellungszonen und der Lichtabsorption der Fulgide.

Das gepulverte Fulgid A ist orangegelb; es absorbiert den violetten, blauen und theilweise auch grünen Theil des Spectrums bis etwa $550 \mu\mu$ ¹¹⁾. Man kann dies annähernd bestimmen aus der Durchlässigkeit dünner Schichten für das nicht absorbierte Licht. In dieses Strahlengebiet fallen nun auch die das Fulgid A erregenden Strahlen, ein Beweis dafür, dass auch bei den phototropen Veränderungen, wie bei allen anderen Lichtreactionen das Grotthus'sche Gesetz Gültigkeit hat, d. h. dass *nur diejenigen Strahlen wirksam sind, die von dem reagierenden Stoffe absorbiert werden.*

Da nun das Fulgid B nur durch rothe und gelbe Strahlen aufgehellt wird, muss es zum mindesten diese Strahlen absorbieren. Ein Stoff, der roth und gelb absorbiert, hat eine blaue Farbnuance. *Das Fulgid B ist in Wahrheit also blau.* Dass es uns nicht blau, sondern schwarzbraun erscheint, hat folgenden Grund. An der Oberfläche des erregten Stoffes lagern die blauen Fulgidkörner, durch Zwischenräume von einander getrennt; darunter befinden sich die nicht erregten orangegelben Fulgidkörner. Fällt nun das weisse Licht auf das Object, so absorbieren die oberen blauen Körner nur die rothen und gelben Strahlen; die grünen, blauen und violetten werden theils reflectirt, theils durchgelassen. Die letzteren, die durchgelassenen, treffen auf die untere orangegelbe Schicht und werden dort absorbiert. Die Folge davon wäre, dass der Körper durch Vernichtung aller eingedrungenen und durch Reflexion der blauen Strahlen schwarzblau erscheinen müsste.

¹¹⁾ Die Absorptionsbande des festen Fulgides reicht etwas weiter in das Gebiet der langwelligen Strahlen hinein als beispielsweise die Bande seiner $\frac{1}{22}$ n-Chloroformlösung, die vom Ultraviolett bis λ 537 $\mu\mu$ reicht. Vergl. diese Annalen **349**, 368 (1906).

Nun passiert aber das weisse auffallende Licht auch die Zwischenräume der oberen blauen Schicht und trifft auf die orangegelbe untere Schicht. Hierdurch werden blaue und violette Strahlen absorbirt und die gelben und die rothen durch die Zwischenräume hindurch reflectirt. Diese reflectirten Strahlen gelangen theils in das Auge des Beschauers, theils werden sie auf ihrem Wege in der blauen oberen Schicht absorbirt. Die oben reflectirten schwarzblauen Strahlen und die unten reflectirten gelben und rothen Strahlen mischen sich und lassen also den erregten Stoff schwarzbraun erscheinen.

Kapitel VI.

Das Gleichgewicht beider Fulgidformen.

Abhängigkeit des Gleichgewichtes von der Wellenlänge des Lichtes. Die dunkle Fläche auf Fig. II (Seite 9) zeigt uns die Zone, in welcher Fulgid A nach zwei Minuten langer Beleuchtung bei constanter Lichtstärke und bei Zimmertemperatur zu B erregt worden ist. Die Erregung beginnt auf der einen Seite im Grünen bei $527 \mu\mu$ und auf der anderen Seite im Dunkelblau bei $434 \mu\mu$; sie erreicht ihr Maximum in dem Wellengebiete $480-450 \mu\mu$. Bei den ersten beiden Punkten (E und G) hat also das System A $\longleftrightarrow$ B die geringste Concentration von B, auf der Linie $480-450 \mu\mu$ die grösste Concentration von B. Auf allen dazwischen liegenden Punkten der Zonengrenzen besteht ein anderes Concentrationsverhältniss. Hieraus folgt, dass das Gleichgewicht der beiden Fulgidformen abhängig ist von der Wellenlänge des Lichtes. Je höher der Punkt auf der Curve, desto mehr liegt das Gleichgewicht auf der Seite von B, je tiefer der Punkt, desto mehr ist das Gleichgewicht nach A verschoben.

Zu demselben Resultate führt eine Betrachtung der Aufhellungszone des Fulgides B auf Figur IV (Seite 9). Auch

hier entspricht jedem Punkte der Zonengrenzen ein bestimmtes Concentrationsverhältniss von A und B.

Vergleichen wir nun die beiden Figuren II und IV, so finden wir, dass die linke Grenzlinie der Erregungszone auf Figur II sich annähernd deckt mit der rechten Grenzlinie der Aufhellungszone auf Figur IV. Und da jedem Punkte dieser Grenzlinien ein bestimmtes Gleichgewicht von A und B entspricht, so ergibt sich, dass dieses sowohl durch *Erregung von A*, als auch durch *Aufhellung von B* hergestellt werden kann. Ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen A und B lässt sich also von zwei Seiten aus erreichen. Der experimentelle Beweis hierfür liess sich leicht erbringen. Die Grenzlinie liegt im grünen Theile des Spectrums. Wir haben sowohl das helle Fulgid A, also auch das dunkle Fulgid B unter dem gleichen Grünfilter beleuchtet und im ersten Falle eine Verdunkelung, im zweiten Falle eine Aufhellung bis annähernd zur gleichen Farbnuance beobachtet.

Abhängigkeit des Gleichgewichtes der beiden Fulgidformen von der Lichtstärke. Ausser von der Lichtgattung ist das Gleichgewicht der beiden Fulgidformen ferner abhängig von der *Intensität* des Lichtes. Dies ergibt sich schon aus der ganz oberflächlichen Beobachtung der Farbänderung eines Fulgides bei verschiedenen starken Lichtquellen und gleicher Belichtungsdauer. Das directe Sonnenlicht ruft eine viel stärkere Dunkelfärbung hervor, als das diffuse Tageslicht oder alle anderen Lichtquellen (Bogenlicht, Auerlicht u. s. w.) bei gleichen Zeiten.

Zu wirklichen Messungen sind jedoch diese verschiedenen Lichtquellen nicht zu verwenden, schon aus dem Grunde nicht, weil jede von ihnen Strahlen von verschiedener Wellenlänge enthält. Deshalb haben wir für unsere exacteren Versuche immer die gleiche Lichtquelle gewählt und die Variation der Lichtstärke durch Aenderung der Entfernung des Versuchsobjectes von der Lichtquelle herbeigeführt. Ein zwischen zwei Glasplatten ausgebreitetes Triphenylfulgidpulver wird zur einen Hälfte in schwarzes Papier gehüllt und die zweite Hälfte vier

Minuten lang in 60 cm Entfernung von einer Bogenlampe belichtet. Nach Verlauf dieser Zeit wird die schwarze Hülle auf die eben belichtete, stark gedunkelte Hälfte bis genau an die scharf markierte Trennungslinie der verschiedenfarbigen Flächen geschoben und nunmehr die noch nicht belichtete Fläche eine Minute lang in halber Distanz (30 cm Entfernung) bestrahlt. Der Effect ist bei beiden Versuchen derselbe; die Farbe des erregten Fulgides ist auf beiden Flächenhälften von gleicher Nüance. Diese Versuche wurden mehrfach wiederholt durch Aenderung der Entfernungen und aber auch durch Verwendung von farbigen Strahlenfiltern. Da sie alle zu dem gleichen Resultate führten, unterlasse ich ihre Einzelbeschreibung.

Abhängigkeit des Gleichgewichtes der beiden Fulgidformen von der Temperatur. Schon Marckwald hat einige Beobachtungen gemacht, die den Einfluss der Temperatur auf die Phototropieerscheinungen erkennen lassen. Das durch Belichtung grün gewordene salzsaure Chinochinolin,

nimmt im Dunkeln seine ursprüngliche gelbe Farbe an; diese Reaction erfordert bei Zimmertemperatur den Zeitraum eines Tages, erfolgt dagegen bei 90° momentan. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Tetrachlorketonaphtalin, welches seine durch Belichtung erhaltene rothviolette Farbe schneller bei höherer, als bei niederer Temperatur verliert; ferner auch bei den von Biltz untersuchten Osazonen der Benzilreihe,

und schliesslich auch bei den Fulgiden.

Da ich nun die Phototropieerscheinungen als umkehrbare Photoreactionen zweier Formen A und B gekennzeichnet habe,

kann man die obigen Beobachtungen folgendermassen formuliren:

Die Grösse der Erregung eines phototropen Stoffes, d. h. das Gleichgewicht der beiden Formen $A \rightleftharpoons B$, ist ausser von der Wellenlänge und der Intensität des Lichtes noch abhängig von der Temperatur. Mit anderen Worten: Es giebt für jeden phototropen Stoff in jedem Wellengebiet und bei jeder Lichtintensität eine *bestimmte* Temperatur, bei welcher das Gleichgewicht vollständig auf die Seite von A verschoben ist und bei welcher also der Stoff A überhaupt keine phototrope Erregung erfahren kann. Der experimentelle Beweis für diesen Satz lässt sich auf verschiedene Weise erbringen. Man braucht nur einen der massgebenden Factoren zu variiren und die anderen constant zu halten.

Lichtstärke	Wellenlängengebiet	Temperatur
constant	constant	variabel
constant	variabel	constant
variabel	constant	constant

Wir haben vorläufig einige wenige Versuche nach der an dritter Stelle angedeuteten Anordnung in einem Apparate (Fig. V) ausgeführt.

Die beigelegte Zeichnung ist ein verticaler Querschnitt durch den Apparat. O ist ein runder, kupferner Thermostat (wagerecht gestellter Victor Meyer'scher Ofen), der mit jeder beliebigen Heizflüssigkeit beschickt werden kann. K ist ein Rückflusskühler. R ist ein kupferner Ring, in welchen die farbige Glasscheibe G eingesetzt wird und an welchem mittelst zweier Spangen das zwischen Glasplatten eingepresste, zu bestrahlende, phototrope Object P befestigt ist. Der Ring ist mit allen seinen anhängenden Theilen durch Klemmen am Ofen befestigt und leicht durch einen einzigen Handgriff zu entfernen. T ist das Thermometer, L die Lichtquelle.

Die Ausführung des Versuches geschieht in folgender Weise: Man umhüllt das zu bestrahlende Object zur Hälfte mit

schwarzem Papier, erwärmt bis zur Erreichung einer constanten Temperatur, misst die Entfernung von der Lichtquelle und den Winkel, unter dem die Mitte des Objectes zu den Kohlespitzen der Bogenlampe steht. Alle diese Operationen sind unter möglichstem Ausschluss von Licht auszuführen. Ist die Temperatur constant, so bestrahlt man mit einer frei brennenden, gewöhn-

Fig. V.

lichen Differentialbogenlampe, deren Licht bei $24/18$ mm Kohlenstärke, bei einer Klemmspannung von 46 Volt und bei einer Stromstärke von 25 Amp. (Gleichstrom) für einen Horizontalwinkel von 2° ein Licht von circa 1000 Meterkerzen = 1000 Lux hat. Nach einer bestimmten Zeit vergleicht man die Farbtönungen der bestrahlten und verdunkelten Flächenhälften des Objectes.

Versuchsobject: Triphenylfulgid. — Belichtungszeit: zehn Minuten. — Wellenlängengebiet: Die ein Kobaltglas (von $445 \mu\mu$ durchlässig) passirenden Strahlen.

Erste Versuchsreihe:

Temperatur	Lichtstärke	Zustand der belichteten Fläche
45°	ca. 1000 Lux	Starke Dunkelfärbung.
45°	ca. 444 Lux	Dunkler wie die nicht belichtete Fläche.
45°	ca. 250 Lux	Dunkler wie die nicht belichtete Fläche.

Temperatur	Lichtstärke	Zustand der belichteten Fläche
45°	ca. 214 Lux	Schwache Dunkelfärbung.
45°	ca. 190 Lux	Kein Farbenunterschied zwischen belichteter und unbelichteter Fläche.

Zweite Versuchsreihe:

Temperatur	Lichtstärke	Zustand der belichteten Fläche
87°	ca. 4000 Lux	Starke Dunkelfärbung.
87°	ca. 1777 Lux	Schwache Dunkelfärbung.
87°	ca. 1235 Lux	Sehr geringe Dunkelfärbung.
87°	ca. 1000 Lux	Kein Farbenunterschied zwischen belichteter und unbelichteter Fläche.

Aus den beiden Versuchsreihen folgt, dass die blauen und alle anderen das Kobaltglas passirenden Strahlen bei einer Lichtstärke von 1000 Lux das Triphenylfulgid bei 87° nicht verändern, dass sie dagegen bei 45° eine starke Erregung hervorrufen. Die Lichtintensität muss in dem letzteren Falle erst auf einen Betrag von 173—190 Lux sinken, um auch bei 45° keine Wirkung auf das Fulgid auszuüben. Hieraus folgt, dass man bei jeder beliebigen Temperatur denselben Endzustand, also dasselbe Gleichgewicht der beiden Formen A und B erreichen kann durch stetige Aenderungen der Temperatur.

Es ist selbstverständlich, dass ich diese eben begonnenen vorläufigen Versuche in der umfassendsten Weise nicht nur für diesen einen, sondern auch für alle anderen phototropen Stoffe vervollständigen werde. Ich hoffe auf diesem und analogem Wege¹²⁾ die Gleichgewichtscurven für die verschiedensten Lichtstärken und Wellenlängenintervalle bei möglichst vielen Temperaturen zu ermitteln (vergl. Kap. XI).

¹²⁾ In einem Apparate, in dem ich die Versuche mit Benutzung von Spectralfarben ausführen kann.

Kapitel VII.

Die Besonderheit des Lichtgleichgewichtes.

Die eben geschilderten Gleichgewichtsänderungen der phototropen Stoffe sind vollkommen analog den umkehrbaren photochemischen Reactionen, die von R. Luther¹³⁾ bei der Zerlegung und Rückbildung von Chlorsilber,

von R. Luther und F. Weigert¹⁴⁾ bei der Polymerisirung und Entpolymerisirung von Anthracen und Dianthracen,

in eingehendster Weise studirt worden sind. Ferner gehören hierher die von J. M. Eder^{14a)} studirte Zerlegung von Silberjodid und dessen Rückbildung aus Silbertrijodid und Silber-subjodid,

ferner die von Coehn¹⁵⁾ beobachtete Zerlegung und Rückbildung von Schwefeltrioxyd,

¹³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **30**, 628 (1899).

¹⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **51**, 297 (1905); **53**, 385 (1905).

^{14a)} Eder's Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik **19**, 88 (1905).

¹⁵⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 545 (1907). Vergl. besonders die Discussion im Anschluss an den auf der Hamburger Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft gehaltenen Vortrag Coehn's.

und schliesslich auch die von Robert Marc¹⁶⁾ mit Hülfe der elektrischen Leitfähigkeit gemessene umkehrbare Lichtreaction der beiden grauen krystallinischen Selenmodificationen.

Partiell umkehrbar sind auch die photochemischen Reactionen, die R. Ed. Liesegang¹⁷⁾ an mehreren Metallsalzen, die auf geleimtes Papier gebracht waren, beobachtet hat.

R. Luther¹⁸⁾ hat als Erster die Sonderstellung der Lichtgleichgewichte und ihre Verschiedenheit von den gewöhnlichen Gleichgewichten (Dunkelgleichgewichten) in der folgenden Weise präcisirt. Schützen wir ein im gewöhnlichen Gleichgewicht befindliches System (z. B. Ester + Wasser $\rightleftharpoons$ Säure + Alkohol) vor allen Energieverlusten, so bleibt dessen Dunkelgleichgewicht unverändert bestehen, auch ohne dass ein dauernder Aufwand von Energie erforderlich wäre. Im Gegensatze dazu bleibt ein Lichtgleichgewicht nur so lange erhalten, als dauernd Lichtenergie von aussen zugeführt wird. In meinem speciellen Falle bleibt also das Gleichgewicht zwischen den beiden Fulgidformen nur so lange bestehen, als blaues Licht von bestimmter Wellenlänge leuchtet. Das Lichtgleichgewicht wird aber geändert, wenn das blaue Licht zu leuchten aufhört oder wenn es durch Licht von anderer Wellenlänge ersetzt wird. Es ist vielleicht angezeigt, den von R. Luther herrührenden trefflichen Vergleich des Lichtgleichgewichtes mit einer Fontaine hier anzuführen. Die Höhe des Wasserstrahles einer Fontaine bleibt unverändert, so lange das abfliessende Wasser wieder in die Rohrleitung hineingepumpt wird; hört die Pumpe zu arbeiten auf, so bricht der Wasserstrahl zusammen. Die

¹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 697 (1906); Zeitschr. f. anorg. Chem. **37**, 459 (1903); **48**, 394 (1906); **50**, 446 (1906); **53**, 298 (1907); Habilitationsschrift Jena 1907.

¹⁷⁾ Archiv f. wissenschaftliche Photographie 1900/01, Seite 111; Chem. Centralbl. 1900, I, 1258; vergl. auch R. Luther, Zeitschr. f. physik. Chem. **51**, 298 (1905).

¹⁸⁾ Im Zusammenhange: Aufgaben der Photochemie (Seite 13—15). Vortrag. Leipzig b. Johann Ambrosius Barth, 1905.

Lichtgleichgewichte sind wie der Wasserstrahl der Fontaine stationäre Zustände, dynamische Gleichgewichte im Gegensatze zu den statischen oder Dunkelgleichgewichten.

Kapitel VIII.

Energetische Betrachtungen.

Die von dem Triphenylfulgid absorbirten kurzwelligen Lichtstrahlen leisten also, ebenso wie die Pumpe der Fontaine, Arbeit in der Weise, dass sie einen für die Dunkelheit stabilen Stoff A in einen anderen labilen Stoff B verwandeln. Ob und in welchem Maasse die Energie dieser Strahlung nebenher in Wärme umgesetzt wird, muss vorläufig unentschieden bleiben. Wir können daher den Vorgang bis auf weiteres nur in folgender Weise formuliren:

In dem labilen Stoffe B bleibt die eingestrahlte Energie nun aber nur so lange aufgespeichert, als das kurzwellige Licht leuchtet. Nach der Absperrung des Lichtes erfolgt allmählich die freiwillige Rückbildung in den stabilen Stoff A, wobei natürlich die in B aufgespeicherte Energie in irgend einer Form frei werden muss. Wir haben also

Festzustellen, ob dieses x etwa ein Phosphoreszenzlicht oder Wärme ist, wird meine nächste Aufgabe sein. Die bisherigen Versuche, ein Leuchten eines stark erregten Fulgides entweder mit blossen Auge oder mit Zuhülfenahme einer photographischen Platte nachzuweisen, sind erfolglos gewesen; sie sollen jedoch nach Verfeinerung der Versuchsmethoden wiederholt werden.

Kapitel IX.

Eine Parallele der Phototropie mit der Phosphoreszenz und ähnlichen Erscheinungen.

Wie sich bei einem phototropen Stoffe die Lichtwirkung durch einen Farbwechsel documentirt, so ist das äussere Merkmal eines durch Licht erregten Leuchtstoffes dessen Lumineszenzfähigkeit. Und wie der durch phototrope Erregung entstandene „dunkelfarbige“ Stoff bei Entfernung der Energiequelle wieder in den ursprünglichen „hellfarbigen“ Stoff übergeht, so kehrt auch der „leuchtend gewordene“ Stoff in der Dunkelheit allmählich wieder in seinen „nicht leuchtenden“ Zustand zurück.

Beide Erscheinungen sind analog, für beide ist daher die gleiche theoretische Erklärung möglich. Ebenso wie ich die Phototropieerscheinungen als umkehrbare Reactionen zweier wesensverschiedener Stoffe A und B charakterisirt habe, so hat auch R. Luther¹⁹⁾ die Erscheinungen der Phosphoreszenz ebenfalls im Sinne der chemischen Kinetik durch eine stoffliche Veränderung des Leuchtstoffes gedeutet. Auch er nimmt an, dass ein Leuchtstoff A durch Aufnahme der Lichtenergie in einen Stoff B verwandelt wird, und dass die Ausstrahlung von Licht mit einer Rückverwandlung von A in B verbunden ist:

Beide umkehrbaren Reactionen, die Phototropie und die Phosphoreszenz²⁰⁾ der Stoffe, sind denselben Gesetzen unterworfen. Dieselben Factoren, welche den Grad der Erregung eines phototropen Stoffes regeln, sind auch massgebend für die Intensität der Phosphorescenzerregung. Die Phosphoreszenz, z. B. die der (nicht ganz reinen) Erdalkalisulfide und des Zinksulfides, wird besonders stark angefacht durch die kurzwelligen

¹⁹⁾ Vergl. Percy Wäntig, Zeitschr. f. physik. Chem. **51**, 435 (1905).

²⁰⁾ Vergl. Lenard und Klatt, Drude's Annalen der Physik **15**, 225, 425, 633 (1904).

Strahlen und umgekehrt besonders stark ausgelöscht durch die langwelligen Strahlen²¹⁾. Die Phosphoreszenz ist intensiver nach Bestrahlung mit stärkerem Lichte. Höhere Temperatur wirkt der Phosphoreszenz entgegen und zwar derart, dass bei höheren Wärmegraden erstens die Erregung des Stoffes A nicht so stark ist und dass zweitens die Reaction der Auslöschung $B \rightarrow A$ mit viel grösserer Geschwindigkeit verläuft; im letzteren Falle wird die in B aufgespeicherte Energie schneller und daher in grösserer Concentration, mit grösserer Lichtentfaltung, abgegeben.

Ganz ähnlich wie bei der Phosphoreszenz scheinen theilweise wenigstens die Zustandsänderungen²²⁾ zu sein, die einzelne Stoffe bei der Einwirkung von Kathoden-, Röntgen-, Kanal-, Radiumstrahlen u. s. w. zeigen. Ueberall dynamische Gleichgewichte, die von der Beschaffenheit und von der Intensität der Strahlung abhängig sind. Höhere Temperatur wirkt beispielsweise der Farbänderung eines durch diese Strahlen erregbaren Stoffes entgegen; Lichtstrahlen vernichten den Effect von Kathodenstrahlen u. s. w.

Kapitel X.

Vergleich der phototropen Eigenschaften verschiedener Fulgide.

Das einfachste, bisher noch nicht dargestellte Fulgid, das Butadiën- β,γ -dicarbonsäureanhydrid, hat die Formel

²¹⁾ A. Dahms, Annalen der Physik [IV] **13**, 425 (1904).

²²⁾ E. Goldstein, Physik. Zeitschr. **3**, 149; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1976 (1903).

Durch Einführung von Kohlenwasserstoffresten an Stelle der Methylenwasserstoffatome (α , α' , δ , δ') leiten sich die fünf Hauptgruppen der Fulgide ab, die rein aliphatischen, die Mono-, Di-, Tri- und Tetraarylfulgide. Ihre Constitution ergibt sich aus folgendem Schema, in dem nur die Substituenten verzeichnet sind (Ar = Aryl, Alk = Alkyl).

	α	α	α	α
1) Aliphatische Fulgide	H oder Alk.	H oder Alk.	H oder Alk.	H oder Alk.
2) Monoarylfulgide	Ar	H oder Alk.	H oder Alk.	H oder Alk.
3a) Diarylfulgide (unsym.)	Ar	Ar	H oder Alk.	H oder Alk.
3b) Diarylfulgide (sym.)	Ar	H oder Alk.	Ar	H oder Alk.
4) Triarylfulgide	Ar	Ar	Ar	H oder Alk.
5) Tetraarylfulgide	Ar	Ar	Ar	Ar

Die aliphatischen Fulgide sind farblos,
 die Monoarylfulgide sind grüngelb bis gelb,
 die Diarylfulgide sind citronengelb bis orangeroth,
 die Triarylfulgide sind orangeroth bis dunkelroth,
 die Tetraarylfulgide sind roth, purpurroth bis braun.

Bisher sind etwa fünfzig Fulgide auf synthetischem Wege erhalten worden. Ihre Veränderlichkeit durch Licht wurde theils qualitativ, theils quantitativ untersucht. Die qualitative Prüfung geschah in der Weise, dass die gepulverten Objecte zuerst bei starkem Sonnenlichte unter Kobaltglas bestrahlt wurden. Er-litten sie hierbei eine Farbvertiefung, die im Dunkeln verschwand, so wurden sie bei einem zweiten Versuche, ebenfalls unter blauem Lichte, bei der sich annähernd gleichbleibenden Zimmertemperatur unter starkem Sonnenlichte bis zur Maximal-färbung belichtet. Nach der mehr oder weniger starken Färbung wurde ihre phototrope Natur als „schwach-“, „stark-“ und „sehr stark erregbar“ gekennzeichnet. Auf solche Weise gelang es im Ganzen 18 phototrope Fulgide obiger Constitution aufzufinden.

Mit Ausnahme von zweien²³⁾ wurden diese phototropen Fulgide im Spectrum des Steinheil'schen Spectrographen (vergl. Kapitel III) untersucht und so die Wellengebiete der erregenden und aufhellenden Strahlen bestimmt. Alle Versuchsergebnisse sind sowohl in der folgenden Tabelle, als auch der besseren Uebersicht wegen auf den beiliegenden Tafeln verzeichnet.

In der Tabelle sind in der ersten Spalte der Name des Fulgides und die α , α' , δ , δ' -Substituenten der Formel verzeichnet; in der zweiten Spalte findet sich die Körperfarbe, in der dritten der Grad der Erregung, in der vierten Spalte die Erregungszone der Form A in $\mu\mu$ und schliesslich in der fünften Spalte die Aufhellungszone der Form B in $\mu\mu$.

Auf den Tafeln trägt jede Figur die Nummern des Fulgides aus der Tabelle. Jede Figur besteht aus zwei Feldern a und b. Das obere Feld a veranschaulicht die Erregungszone, das untere Feld b die Aufhellungszone eines jeden Fulgides.

1.	2. Körper- farbe	3. Grad der Erregung	4. Er- regungs- zone	5. Auf- hellungs- zone
1) α, δ -Diphenylfulgid C_6H_5 , H, C_6H_5 , H	citronen- gelb	schwach	510 - 436 625—510	Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37 , 2240, 2465; diese Anna- len 349 , 367.
2) α, δ -Dicumylisofulgid C_9H_{11} , H, C_9H_{11} , H	citronen- gelb	schwach	520—450 640—520	—

²³⁾ Das asymmetrische Diphenylfulgid (C_6H_5 , C_6H_5 , H, H) und das Dianisylfulgid ($H_3C.O.C_6H_4$, H, $H_3C.O.C_6H_4$, H) waren zur Zeit in zu geringer Menge vorhanden.

1.	2. Körper- farbe	3. Grad der Erregung	4. Er- regungs- zone	5. Auf- hellungs- zone	
3) α -Phenyl- δ -anisylful- gid C_6H_5 , H, C_6H_4 , H OCH_3 (4)	hell- orange	schwach	540—465	630—540	Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39 , 764.
4) α -Phenyl- δ -piperonyl- fulgid C_6H_5 , H, C_6H_3 , H $\text{(O}_2\text{CH}_2\text{)}$	hell- orange	schwach	525—450	650—525	—
5) α, α' -Triphenylfulgid C_6H_5 , C_6H_5 , C_6H_5 , H	orange- roth	stark	550—440	—550	Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37 , 2659; diese Annalen 349 , 368.
6) α, α' -Diphenyl- δ -para- tolylfulgid C_6H_5 , C_6H_5 , C_7H_7 , H	roth	schwach	520—425	680—520	Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37 , 2661.
7) α, α' -Diphenyl- δ -cu- mylfulgid C_6H_5 , C_6H_5 , C_9H_{11} , H	roth	schwach	525—430	700—525	Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37 , 2662.
8) α, α' -Diphenyl- δ -para- chlorphenylfulgid C_6H_5 , C_6H_5 , C_6H_4 , H Cl (4)	roth	stark	532—430	740—532	—
9) α, α' -Diphenyl- δ -ortho- methoxyphenylful- gid C_6H_5 , C_6H_5 , C_6H_4 , H OCH_3 (2)	dunkel- roth	sehr stark	538—448	730—538	Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39 , 766.

1.	2. Körper- farbe	3. Grad der Erregung	4. Er- regungs- zone	5. Auf- hellungs- zone	
10) α, α' -Diphenyl- δ -ortho- äthoxyphenylfulgid C_6H_5 , C_6H_5 , C_6H_4 , H OC_2H_5 (2)	dunkel- roth	schwach	560—438	680—560	—
11) α, α' -Diphenyl- δ -para- methoxyphenylfulgid C_6H_5 , C_6H_5 , C_6H_4 , H OCH_3 (4)	orange- roth	stark	550—445	740—550	Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39 , 767.
12) α, α' -Diphenyl- δ - veratrylphenylfulgid C_6H_5 , C_6H_5 , C_6H_3 , H $(\text{OCH}_3)_2$	dunkel- roth	stark	530—445	730—530	—
13) α, α' -Diphenyl- δ -pipe- ronylallofulgid C_6H_5 , C_6H_5 , C_6H_3 , H (O_2CH_2)	dunkel- roth	sehr stark	550—460	720—550	—
14) α, α' -Diphenyl- δ -para- nitrophenylfulgid C_6H_5 , C_6H_5 , C_6H_4 , H NO_2 (4)	orange	schwach	538—448	730—538	Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38 , 4087.
15) α, α' -Diphenyl- δ -ortho- nitrophenylfulgid (rothe Modification) C_6H_5 , C_6H_5 , C_6H_4 , H NO_2 (2)	roth	sehr stark	525—435	720—525	Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38 , 4084.
16) α, α' -Diphenyl- δ -ortho- nitrophenylfulgid (gelbe Modification) C_6H_5 , C_6H_5 , C_6H_4 , H NO_2 (2)	gelb	schwach	514—435	730—580	—

Erregungs- und Aufhellungszonen phototroper Fulgide.

Erregungs- und Aufhellungszone phototroper Fulgide.

Erregungs- und Aufhellungs- zonen phototroper Fulgide.

Aus dieser Zusammenstellung folgt:

1) Phototropieerscheinungen wurden bisher nur bei Diaryl- und Triarylfulgiden beobachtet. Monoaryl- und Tetraarylfulgide sind nicht phototrop.

2) Bei phototropen Fulgiden besteht eine Beziehung zwischen ihrer *Farbe*, ihren *Erregungs-* und *Aufhellungszonen*. Die für die Dunkelheit farbenconstanten, citronengelben Fulgide (Diphenylfulgid (1) und Dicumylisofulgid (2)) werden im Dunkelgrün und Blau erregt. Bei den tieferfarbigen, den orange bis rothen Triarylfulgiden rückt die *Erregungszone* weiter nach dem rothen Ende des Spectrums vor. Je mehr sich die Farbe eines Fulgides vertieft, je weiter sich die Absorption eines Fulgides nach dem rothen Ende des Spectrums erstreckt, um so weiter rückt auch die Erregungszone nach derselben Richtung vor.

Die *Aufhellungszonen* der B-Formen der Diarylfulgide überdecken das Hellgrün, Gelb und das Orange bis etwa zur C-Linie; diejenigen der Triarylfulgide reichen bis nahe an das Ultraroth heran. Ob in einzelnen Fällen auch die ultrarothern Strahlen aufhellen, konnte bisher nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Soviel ist aber sicher, dass die Aufhellungszonen der Triarylfulgide viel weiter in das Gebiet der langwelligen Strahlen hineinreichen als die der Diarylfulgide. Und hieraus folgt ohne Weiteres, dass die „wahren“ Farben der B-Formen der Triarylfulgide eine tiefere Farbennüance haben werden als die B-Formen der Diarylreihe.

3) *Ueber den Grad der Erregung verschiedener Fulgide.* Unter den Diarylfulgiden finden sich nur „schwach erregbare“ Stoffe; von den Triarylfulgiden sind vier als „stark“ und drei als „sehr stark erregbar“ bezeichnet. Wenn also die Grösse der Erregung, d. h. die mehr oder weniger grosse Farbdifferenz zwischen dem hellen Fulgide A und dem erregten Fulgide B ein ungefähres Maass für die Grösse der Umlagerung darstellt, so folgt daraus, dass bei den „stark“ erregbaren Stoffen das Gleichgewicht der beiden Formen A $\rightleftharpoons$ B stark nach der

Seite von B neigt, stärker als bei den anderen Fulgiden. Die drei „sehr stark“ erregbaren Stoffe, das Diphenylorthomethoxyphenylfulgid (9), das Diphenylpiperonylalloyfulgid (13) und das rothe Diphenylorthonitrophenylfulgid (15) sind also die gegebenen Objecte für weitere Messungen der Phototropieerscheinungen. An ihnen kann man die geringsten Erregungen am besten erkennen.

Die obige Eintheilung in „schwach“ und „stark“ erregbare Fulgide gilt aber, wie ausdrücklich nochmals betont werden soll, nur für die oben angegebenen Versuchsbedingungen, d. h. für Lichtstrahlen von bestimmter Intensität, von bestimmtem Wellenlängenintervall und für die übliche Zimmertemperatur. Aendert sich einer dieser Factoren, so ändert sich natürlich auch der Grad der Erregung. Hierfür einige Beispiele:

Einfluss des Wellenlängenintervalls auf den Grad der Erregung. Das rothe Diphenylorthonitrofulgid A (15) wird durch die das Kobaltglas passirenden Sonnenstrahlen bis zum tiefsten Schwarzbraun erregt. Dasselbe Fulgid zeigt bei Bestrahlung mit reinem Sonnenlichte ohne jedes Filter kaum eine Veränderung, bei Bestrahlung mit reinem Bogenlichte nur eine schwache Erregung. Umgekehrt nimmt das unter Blaufilter erregte schwarzbraune Fulgid B bei Bestrahlung mit reinem Sonnenlichte fast vollständig den rothen Farbenton der Form A an; bei Bestrahlung mit Bogenlichte einen hellbraunen Farbenton. Die Erklärung für diese Thatsachen ist nach den früheren Darlegungen sehr einfach. Das Sonnenlicht enthält die die A-Form erregenden kurzwelligen Strahlen und die die B-Form aufhellenden langwelligen Strahlen in einem Verhältniss, in dem ihre beiderseitigen entgegengesetzten Wirkungen sich annähernd compensiren. Das Bogenlicht ist reicher an kurzwelligen Strahlen als das Sonnenlicht; ihre Wirkung übertrifft die der langwelligen Strahlen, folglich schwache Erregung des Fulgides.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Diphenylparanitrophenylfulgid (14) und beim Diphenylorthoäthoxyphenylful-

gid (10). Beide, das erste orange, das zweite dunkelrothe Fulgid werden unter Blaufilter schwach, im Sonnenlichte kaum merkbar erregt.

Einfluss der Temperatur und der Lichtstärke auf den Grad der Erregung. Es ist im Kapitel VI dargethan, dass die Farbänderung bei der Erregung eines Fulgides unter sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen geringer wird bei steigender, und stärker wird bei sinkender Temperatur. Hieraus folgt ohne Weiteres, dass ein Fulgid, welches beispielsweise bei Zimmertemperatur als schwach erregbar gilt, bei tiefer Temperatur als stark erregbar erscheinen kann. Und weiter entspringt hieraus die sehr wahrscheinliche Prophezeiung, dass sich bei sehr tiefen Temperaturen und bei sehr intensiver Belichtung mit erregenden Strahlen noch mehr als 18 Fulgide als phototrop erweisen werden²⁴⁾.

Wie sehr verschieden die Wirkung von Lichtstärke und Temperatur auf die verschiedenen Fulgide ist, soll an einigen Beispielen erläutert werden.

Versuchsanordnung wie im Kapitel VI. Bestrahlung mit Bogenlicht von verschiedener Stärke. Lichtfarbe: die ein Kobaltglas passirenden Lichtstrahlen. Belichtungsdauer zehn Minuten.

	Temp.	Schwache Erregung bei ca.	Keine Erregung bei ca.
$\alpha, \alpha' \delta$ -Triphenylfulgid (5)	87°	1235 Lux	1000 Lux
α, δ -Diphenylfulgid (1)	87°	1000 Lux	826 Lux
α, α' -Diphenyl- δ -orthonitrophenylfulgid (15)	87°	327 Lux	277 Lux
α, α' -Diphenyl- δ -piperonylallofulgid (13)	87°	277 Lux	250 Lux

²⁴⁾ Sollte etwa die Geschwindigkeit der Umformungsreaction $A \rightarrow B$ bei der tiefen Temperatur sehr vermindert werden, so wird man lange Belichtungszeiten wählen müssen.

	Temp.	Schwache Erregung bei ca.	Keine Erregung bei ca.
α, α' -Diphenyl- δ -orthonitrophenylfulgid (15)	100°	2040 Lux	1235 Lux
α, α' -Diphenyl- δ -piperonylallofulgid (13)	100°	1235 Lux	1000 Lux

Aus diesen wenigen Versuchen erkennt man erstens, wie ausserordentlich verschieden die Lichtstärke ist, die bei derselben Temperatur zwei verschiedene Fulgide gerade eben zur Erregung bringt. So ist z. B. für das Triphenylfulgid (5) bei 87° eine Lichtstärke von über 1000 Lux erforderlich, um eine Erregung hervorzurufen; beim Diphenylpiperonylallofulgid (13) genügt schon eine Lichtstärke von 277 Lux.

Ferner erkennt man aus den Versuchen die enormen Verschiedenheiten der Erregbarkeit bei verhältnissmässig geringen Temperaturdifferenzen. Zur Erregung des Diphenylpiperonylallofulgides (13) ist bei 87° eine Lichtstärke von nur 277 Lux erforderlich, während bei 100° eine solche von 1000 Lux noch nicht hinreicht.

4) *Beziehungen der Phototropie zur Constitution der Fulgide.* Die Thatsache, dass von den bisher untersuchten 50 Fulgiden etwa ein Drittel als phototrop erkannt worden ist, liess vermuthen, dass irgend eine Beziehung zwischen dieser physikalischen Eigenschaft und der chemischen Constitution bestehen würde. Die Anzahl der Aryle scheint von Einfluss zu sein, insofern als nur die Diaryl- und Triarylfulgide phototrop sind. Von zehn untersuchten Diarylfulgiden sind vier phototrop, von 14 untersuchten Triarylfulgiden sind 13 phototrop. Die letztere Gruppierung der Aryle scheint also besonders günstig zu sein. Bemerkenswerth ist, dass das α, α' -Diphenyl- δ -metanitrophenylfulgid im Gegensatze zu seinen stellungsisomeren Ortho- (14)

und Para-(15)verbindungen nicht phototrop ist. Ferner ist auffallend, dass das Tetraphenylfulgid²⁵⁾,

im Gegensatz zum Triphenylfulgid,

nicht phototrop ist, obwohl in beiden die Gruppierung von drei Phenylresten die gleiche ist.

Ob sonst ausser der Anzahl der Aryle noch andere feinere constitutionelle Verschiedenheiten (Verschiedenheit der Aryle, räumliche Gruppierung der Aryle in stereoisomeren Fulgiden, ja selbst Polymorphie) einen gesetzmässigen Einfluss auf den phototropen Charakter eines Fulgides ausüben, lässt sich zur Zeit noch nicht sagen. Ich verschiebe daher die Erörterung dieser Frage auf eine spätere Mittheilung.

5) *Furylfulgide*. Dem α,δ -Diphenylfulgid ist verwandt das α,δ -Difurylfulgid²⁶⁾

dem $\alpha,\alpha'\delta$ -Triphenylfulgid entspricht das α,α' -Diphenyl- δ -furylfulgid²⁷⁾

Beide Furylfulgide sind phototrop, wie die entsprechenden Phenylverbindungen.

²⁵⁾ Diese Annalen **349**, 368 (1906); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 3681.

²⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 4080 (1905).

²⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 4078 (1905).

1.	2. Körper- farbe	3. Grad der Erregung	4. Er- regungs- zone	5. Auf- hellungs- zone
17) α, δ -Difurylfulgid C_4H_5O- , H, C_4H_5O- , H	braunroth	schwach	560—440	730—560
18) α, α' -Diphenyl- δ -furyl- fulgid C_6H_5 , C_6H_5 , C_4H_5O , H	bichromat- roth	schwach	580—435	730—580

Das α, α' -Dimethyl- δ -furylfulgid ist ebenso wenig phototrop wie das entsprechende Monoarylfulgid, das α, α' -Dimethyl- δ -phenylfulgid

Es zeigt sich also auch hier wieder, wie wenig die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen geändert werden durch Substitution eines Phenyls durch die Furylgruppe.

Kapitel XI.

Die Phototropieerscheinungen farbloser Stoffe.

Nachdem die Phototropieerscheinungen der farbigen Fulgide ihrem Wesen nach erkannt und theoretisch begründet worden sind, haben wir auch die wenigen anderen, bisher bekannten farblosen oder lichtgelben phototropen Substanzen nach unseren Methoden untersucht.

Phototropie des β -Tetrachlor- α -ketonaphthalins,

Dieses zuerst von Th. Zincke²⁸⁾ dargestellte Keton ist bereits von W. Marckwald²⁹⁾ auf seine phototropen Eigenschaften untersucht. Er beobachtete, dass die gepulverte, für die Dunkelheit farbenconstante weisse Substanz beim Belichten rothviolett wird, dass diese Reaction durch directes Sonnenlicht oder andere starke Lichtquellen in wenigen Secunden — durch diffuses Tageslicht in mehreren Minuten deutlich sichtbar wird und dass schliesslich die Lichtstrahlen von geringerer Wellenlänge wirksamer sind als die anderen. Er stellte ferner fest, dass die rothviolette Färbung im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur im Verlaufe eines Tages vollständig — bei circa 80° momentan verschwindet. Dass aber die violette „erregte“ Substanz nicht nur im Dunkeln, sondern auch durch Lichtstrahlen anderer Wellenlänge wieder auf ihren ursprünglichen farblosen Zustand zurückgeführt werden kann, ist bisher nicht gezeigt worden.

Dieses festzustellen und ferner auch die „erregenden“ und „aufhellenden“ Strahlengebiete für diesen phototropen Stoff näher zu präcisiren, sollte unsere nächste Aufgabe sein.

Ich bezeichne die weisse Form des Ketons mit A und die rothviolette mit B. Für den ersten Versuch wurde das gepulverte weisse Keton A zwischen zwei dünne Glasplatten gepresst und mit dem Spectrum des im Kapitel III beschriebenen Steinheil'schen Apparates bestrahlt. Hierbei zeigte sich nun, dass der Stoff im Verlaufe von zehn Minuten nur eine ganz geringe Erregung im äussersten Violett und im Ultraviolett erfahren hatte. Wurde dann für einen zweiten Versuch das

²⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1041 (1888).

²⁹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **30**, 143 (1899).

violette Keton B von den Spectralfarben bestrahlt, so zeigte sich im Gelb und Gelbgrün eine schwache Aufhellung.

Da nun aber sowohl die Aufhellung von B, als auch die Erregung von A so langsam erfolgte, und da ohnehin die Erregungszone von A in dem Steinheil'schen Apparate mit seinen vielen, das Ultraviolett absorbirenden Glassätzen nicht genau fixirt werden konnte, mussten wir uns in Ermangelung eines Quarzspectrographen zur Bestimmung der erregenden und aufhellenden Spectralbezirke vorläufig mit Lichtfiltern begnügen. Als ein solches diente in erster Linie eine zweiprocentige, mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzte wässrige Chininsulfatlösung, die alle ultravioletten Strahlen von $388\text{ }\mu\mu$ abwärts absorbirt und die übrigen Strahlen des sichtbaren Spectrums ungehindert passiren lässt. Sie befand sich in einer Cuvette mit planparallelen Wänden.

Versuche mit dem weissen Keton A.

Bestrahlung mit Sonnenlicht.

- a. Unter Chininsulfatfilter: Keine Veränderung.
- b. Unter gleichdicker Filtersäule von Wasser: Starke Violettfärbung.

Hierdurch ist bewiesen, dass das Keton A nur durch die Strahlen von $388\text{ }\mu\mu$ abwärts erregt wird, also nur durch ultraviolettes Licht. Von dem gesammten unsichtbaren Lichte kommt aber bei unseren Versuchsbedingungen nur ein kleiner Antheil zur Wirkung, insofern als alle Strahlen von circa $350\text{ }\mu\mu$ abwärts von den Glaswänden der Cuvetten und von den Deckplatten absorbirt werden. Die Erregungszone des Ketons A liegt hiernach sicher in dem Spectralbezirk von $388\text{--}350\text{ }\mu\mu$; sie kann aber sehr wohl noch weiter in das Gebiet der kürzeren Wellenlängen hineinragen. *Die Form A des Tetrachlorketonaphtalins ist also ultraviolett empfindlich*, und da die ultravioletten Strahlen gerade diejenigen sind, welche von dem weissen Stoffe absorbirt werden, so gilt auch hier das Grotthus'sche Gesetz, dass nur die absorbirten Strahlen gleichzeitig die erregenden sein können.

Versuche mit dem rothvioletten Keton B.

Wird die Form B unter Chininsulfatfilter mit Sonnenlicht bestrahlt, so erfolgt in kurzer Zeit vollkommene Aufhellung, also Umwandlung in Form A. Dieses Versuchsergebniss, das nach dem Obigen vorauszusehen war, beweist nur noch einmal direct, dass die sichtbaren Strahlen zur Erregung der weissen Form A nicht nur nichts beitragen, sondern im Gegentheil der erregenden Wirkung der ultravioletten Strahlen thatsächlich entgegenarbeiten. Wir haben also vorläufig folgende Beziehung:

Die weitere Frage ist folgende: Wirkt die Gesamtmenge oder nur ein Theil der sichtbaren Strahlen aufhellend auf B? Um dies zu ergründen, wurde die violette Form B belichtet unter Flexoidlichtfiltern³⁰⁾, deren Absorptionsgebiete zunächst von uns ermittelt wurden.

Das Rothfilter absorbirt von 576 $\mu\mu$ abwärts.

Das Gelbfilter I absorbirt von 505 $\mu\mu$ abwärts.

Das Gelbfilter II absorbirt von 458 $\mu\mu$ abwärts.

Das Blaufilter absorbirt von 514 $\mu\mu$ aufwärts.

Das Grünfilter³¹⁾ absorbirt von 652 $\mu\mu$ aufwärts und 493 $\mu\mu$ abwärts.

Diese Filter wurden in 1 cm breiten Streifen eng an einander gelegt und zwischen zwei Glasplatten gepresst. Für den Aufhellungsversuch wurde nun dieser Filtersatz zur Abhaltung aller erregenden ultravioletten Strahlen³²⁾ in ihrer ganzen Ausdehnung mit einem Chininsulfatfilter bedeckt und dann durch die ganze Filtercombination das violette Keton B mit Sonnenlicht bestrahlt. Das Resultat veranschaulicht die folgende Tabelle:

³⁰⁾ Von den Gekawerken A.-G., Hanau-Offenbach.

³¹⁾ Filter aus Glas.

³²⁾ Die ultravioletten Strahlen werden zum grössten Theile schon von den Flexoidfiltern allein verschluckt.

Rothfilter 810—576	Gelbfilter I 810—505	Blaufilter 514—390
Keine Wirkung	Starke Aufhellung	Keine Wirkung

Da nun die Strahlen von $576\ \mu\mu$ aufwärts und von $514\ \mu\mu$ abwärts keine Wirkung ausüben, so folgt daraus, dass die Aufhellungszone in dem engen Spectralbezirk von $576—514\ \mu\mu$, also im Gelb und Gelbgrün liegen muss. Es gilt also folgende Beziehung:

Das Keton B ist gelb- und gelbgrün empfindlich, also wieder in demjenigen Spectralbezirke, welcher von dem violetten Stoffe absorbirt wird. Ultraviolettes Licht verschiebt das Gleichgewicht zwischen Keton A und B auf die Seite von B, gelbes und gelbgrünes Licht auf die Seite von A. Beide Strahlengattungen arbeiten sich entgegen. Wenn nun trotzdem das gesammte Sonnenlicht das Keton A stark erregt, so folgt daraus, dass speciell im Sonnenlicht und speciell für diesen weissen Stoff die Wirkung der ultravioletten Strahlen bei weitem die Wirkung der gelben und gelbgrünen übertrifft.

Kapitel XII.

Das Gesetz von der gegenseitigen Lage der Erregungs- und Aufhellungszonen.

Die bisherigen Untersuchungen haben ergeben, dass die verschiedenfarbigen phototropen Stoffe ganz verschiedene Erregungs- und Aufhellungszonen haben. Man vergleiche die Werthe für einen weissen, einen gelben und einen orangerothern Stoff in folgender Zusammenstellung:

Die A-Form von	Erregungszone im Spectralbezirk
Tetrachlorketonaphtalin (weiss)	388 bis ca. 350 $\mu\mu$
Diphenylfulgid (gelb)	510—436 $\mu\mu$
Triphenylfulgid (orangeroth)	550—440 $\mu\mu$
Die B-Form von	Aufhellungszone im Spectralbezirk
Tetrachlorketonaphtalin (violett)	576—514 $\mu\mu$
Diphenylfulgid (blau) ³³⁾	625—510 $\mu\mu$
Triphenylfulgid (blau) ³³⁾	Ultraroth—550 $\mu\mu$

Hieraus folgt:

- 1) *Die Erregungs- und Aufhellungszonen phototroper Stoffe sind in ihrer Lage von einander abhängig.*
- 2) *Immer haben die erregenden Strahlen kürzere Wellenlängen als die aufhellenden.*
- 3) *Die Aufhellungszonen verschiedener phototroper Stoffe rücken um so weiter nach dem langwelligen Spectralbezirke vor, als die Erregungszonen aus dem Ultraviolett in den Bereich der kurzwelligen sichtbaren Strahlen hineinragen.*

Diese letzte Erkenntniss scheint mir von besonderer Wichtigkeit. Bisher wurde constatirt, dass die A-Formen der gelben und rothen phototropen Stoffe durch kurzwelliges Licht erregt werden und dass ihre blauen B-Formen durch langwelliges Licht, also durch gelbe und rothe Strahlen, aufgehellt werden. Wenn es nun gelänge, etwa einen purpurrothen oder bläulich-rothen Stoff zu finden, der phototrop und also durch Strahlen von mittlerer Wellenlänge erregbar wäre, so würde dessen B-Form durch *ultrarothe* Strahlen aufgehellt werden müssen. Man würde dann die Rückverwandlung der B-Form eines solchen phototrop erregten Stoffes als Diagnosticum für ultraroths Licht benutzen können, gerade so, wie man umgekehrt die

³³⁾ Die wahre Farbe.

Erregung eines jeden weissen, phototropen Stoffes, z. B. des Tetrachlorketonaphtalins, als Reagens auf ultraviolettes Licht verwenden kann. Und ferner scheint es möglich, diese Reagentien nicht nur zur qualitativen, sondern auch zur quantitativen Prüfung, quasi als chemische Photometer für unsichtbare Strahlen zu verwenden. Ich habe bereits begonnen, diese Folgerungen experimentell zu begründen.

Schon einmal wurde im Kapitel IX auf die weitgehende Parallele zwischen Phototropie und Phosphorescenz hingewiesen. Auch das Gesetz von der gegenseitigen Lage der Erregungs- und Aufhellungszonen phototroper Stoffe findet ein Analogon bei den Phosphoreszenzerscheinungen. Auch hier sind nach Stokes die die Phosphorescenz erregenden Strahlen immer von kleinerer Wellenlänge als das Phosphorescenzlicht selbst. Und auch hier sind die Wellenlängen des Luminescenzlichtes um so grösser, je grösser die Wellenlängen des erregenden Lichtes sind.

Kapitel XIII.

Die Phototropie des Benzaldehydphenylhydrazons und der Osazone der Benzilreihe.

1. Benzaldehydphenylhydrazon.

Grosse Krystalle des Benzaldehydphenylhydrazons,

sind lichtgelb; ihr Pulver ist weiss. Schon E. Fischer³⁴⁾ erwähnt, dass dieses von ihm entdeckte Hydrazon sich an der Luft leicht rosaroth färbt. W. Wislicenus und Reitzenstein³⁵⁾ beobachteten, dass das *Licht* eine wesentliche Rolle bei der Rothfärbung spiele, dass die Färbung nur oberflächlich aufträte und dass sie im Dunkeln allmählich wieder verschwinde.

³⁴⁾ Diese Annalen **190**, 135 (1878).

³⁵⁾ Diese Annalen **277**, 366 (1893) Anmerkung.

Die beiden letztgenannten Forscher haben also den wahren Grund des Farbwechsels zuerst erkannt. Später hat dann auch H. Biltz³⁶⁾ die phototrope Natur des Hydrazons kurz beschrieben; sie äussert sich darin, dass der gepulverte Stoff durch Bestrahlung mit Sonnenlicht scharlachroth wird und dass er bei darauffolgendem Verweilen in der Dunkelheit wieder verblasst.

Ich nenne die weisse, resp. lichtgelbe Form des Hydrazons A; die scharlachrothe sei B.

Versuche mit dem Hydrazon A.

Bestrahlung mit Sonnenlicht unter den folgenden Bedingungen:

1) Ohne Chininsulfatfilter	Scharlachrothfärbung.
2) Unter Chininsulfatfilter	Schwach Rosafärbung.
3) Chininsulfat- + Blaufilter	Etwas stärkere Rosafärbung wie unter 2.
4) Chininsulfat- + Gelbfilter	Keine Veränderung.
5) Chininsulfat- + Rothfilter	Keine Veränderung.

Aus diesen Versuchen folgt, dass das Hydrazon A zur Hauptsache durch die ultravioletten Strahlen verändert wird, dass aber auch eine geringe Erregung durch die sichtbaren Strahlen allein erfolgt (Versuch 2). Von diesen letzteren sind es aber nur die das Blaufilter passirenden kurzwelligen und wahrscheinlich nur die äussersten violetten Strahlen, also wiederum diejenigen, die von dem lichtgelben Stoffe absorbirt werden. Blendet man diese und die ultravioletten gemeinschaftlich ab (Versuch 4 und 5), so erfolgt keine Erregung mehr. *Das Hydrazon A ist also ultraviolett und violett empfindlich.*

Versuche mit dem Hydrazon B.

Das Hydrazon A wurde im directen Sonnenlichte bis zur Maximalfarbe erregt und die entstandene scharlachrothe Form B bei Ausschluss des ultravioletten Lichtes unter Chininsulfatfilter weiter bestrahlt. Hierbei verblasste die Substanz bis zur

³⁶⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **30**, 527 (1899).

Schwachrosafärbung. Das Gleichgewicht der beiden Formen $A \rightleftharpoons B$, das bei ultravioletttem Lichte sehr nach B neigt, verschiebt sich unter den sichtbaren Spectralfarben wieder auf die Seite von A. Um nun festzustellen, welche Strahlen die Aufhellung bewirken, wurde die Form B unter unserer Filtercombination (Chininsulfat- + Farbenfilter) bestrahlt.

Rothfilter 810—576	Gelbfilter I 810—505	Gelbfilter II 810—458	Grünfilter 652—493	Blaufilter 514—390
Keine Veränderung	Aufhellung	Aufhellung	Aufhellung	Rosafärbung

Da im rothen Lichte von 576 $\mu\mu$ aufwärts keine Veränderung erfolgt und da ferner die Aufhellung unter den Gelb- und Grünfiltern bis zu 493 $\mu\mu$ eintritt, so liegt der Haupttheil der erregenden Strahlen in dem Spectralbezirk von 576—493 $\mu\mu$. Unter dem Blaufilter ist die Aufhellung nicht so stark, weil erstens die violetten Strahlen, die dieses Filter passiren, erregend wirken und weil die aufhellenden gelben und gelbgrünen Strahlen, welche also der Erregung entgegenwirken, durch das Blaufilter verschluckt werden. Die phototrope Eigenschaft des Benzaldehydphenylhydrazons kann nach all diesen Beobachtungen durch das Schema

veranschaulicht werden.

Die Erregung von A vollzieht sich bei Zimmertemperatur schnell, z. B. bei starkem Sonnenlichte in einer Viertelstunde bis zur Maximalfärbung. Die Aufhellung³⁷⁾ von B erfolgt bei Zimmertemperatur viel langsamer.

³⁷⁾ Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, dass das Benzaldehydphenylhydrazon ausser der phototropen Umformung wahrscheinlich noch eine andere Reaction (Oxydation?) erleidet. Wird es nämlich

Ganz ähnlich wie beim Benzaldehydphenylhydrazon liegen die Verhältnisse beim Anisaldehydphenylhydrazon,

und beim Cuminolphenylhydrazon,

Diese Stoffe sind jedoch viel schwächer erregbar als das Benzaldehydderivat; der erste wird bei der Erregung schwach rosa, der andere bräunlich.

2. Die Osazone der Benzilreihe.

Ihre phototrope Natur wurde von H. Biltz³⁸⁾ erkannt. Die beiden stereoisomeren Anisilosazone, das α - und β -Osazon,

bilden kleine, fast farblose Krystalle mit gelblichem Scheine. Sie werden bei Bestrahlung mit Sonnenlicht scharlachroth. Die gelblichweissen Formen seien die Osazone A und die scharlachrothen die Osazone B. Durch Anwendung unserer Filtercombinationen haben wir festgestellt, dass die A-Formen, ebenso wie das eben beschriebene A-Hydrazon nur durch die ultravioletten und die äussersten violetten Strahlen erregt werden. Das Wellengebiet derjenigen Strahlen, welche die scharlachrothen B-Osazone aufhellen, konnte nicht annähernd so genau fixirt werden, wie in den vorhergehenden Fällen. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Aufhellungsreaction der rothen Osazonformen B sehr schnell verläuft; sie nehmen nach erreichter Maximalrothfärbung beim Verweilen im Dunkeln in kurzer Zeit wieder die hellgelbe Farbe der A-Formen an. Be-

längere Zeit belichtet, so nimmt es auch bei langem Verweilen im Dunkeln nicht wieder die ursprüngliche Farbe an, sondern bleibt auch in Pulverform gelb.

³⁸⁾ loc. cit.

strahlt man also die rothen Osazone B unter den Farbenfiltern mit Ausschluss des Ultraviolett, so erkennt man, dass zwar im gelben und gelbgrünen Lichte die Aufhellung in wenigen Minuten am weitesten vorgeschritten ist, dass aber andererseits auch im rothen Lichte eine starke Aufhellung erfolgt ist, ebenso wie wenn gar kein Licht das Osazon beschienen hätte.

Bei dem Cuminiilosazon,

dessen A-Form lichtgelb und dessen B-Form orange ist, begnügen wir ganz analogen Erscheinungen.

Kapitel XIV.

Schlussbemerkungen.

Durch die vorliegende Untersuchung glaube ich die bisher wenig bekannte Erscheinung der Phototropie, jene Eigenschaft einiger Stoffe je nach der Intensität und der Wellenlänge des Lichtes ihre Farbe zu wechseln, der Kenntniss der Chemiker und Physiker näher gerückt zu haben. Ich habe einige Methoden angegeben, nach denen diese merkwürdigen Prozesse bei verschiedenen Temperaturen optisch-analytisch verfolgt werden können und habe schliesslich versucht, sie theoretisch zu deuten und sie als umkehrbare Photoreaktionen zweier wesensverschiedener Formen eines durch Licht erregbaren Stoffes zu charakterisiren.

Selbstverständlich werde ich, wie oben mehrfach angedeutet, diese Versuche in verschiedener Richtung fortsetzen und auf möglichst viele Substanzen ausdehnen. Meine Vermuthung, die ich nach meinem Vortrage auf der diesjährigen Naturforscher- und Aerzteversammlung in Dresden aussprach, dass ausser den oben erwähnten Stoffen noch viele andere

Stoffe phototrop sein würden, hat sich bereits bestätigt. Herr Prof. Dr. von Walther (Dresden) war so liebenswürdig, mich auf das Tetraphenyldihydrotriazin,

aufmerksam zu machen, dessen Phototropie von ihm entdeckt worden ist³⁹⁾. Dieser Stoff, zuerst von Lottermoser⁴⁰⁾ dargestellt, wechselt seine Farbe zwischen Weiss und Rosaroth. Es gilt für ihn nach meiner Auffassung die Beziehung:

Ein weiterer phototroper Stoff ist das Dimethyloxalessigesterphenylhydrazon,

zuerst von W. Wislicenus und Kieseewetter⁴¹⁾ dargestellt, neuerdings von R. Bauer im hiesigen Laboratorium nach einem ausgiebigeren Verfahren bereitet. Der Letztere hat, auch im Anschluss an meinen Dresdener Vortrag, die phototrope Natur dieses Stoffes erkannt, die sich in einem Farbwechsel von Weiss zu Gelb äussert:

Und so werden im Laufe der Zeit immer mehr photo-

³⁹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **67**, 446 (1905).

⁴⁰⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **54**, 132 (1896).

⁴¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 199 (1898).

trope Stoffe bekannt werden. Die Phototropie wird eine viel häufigere Erscheinung sein, als man bisher anzunehmen geneigt war. Sie ist des weiteren eingehenden Studiums werth, weil sie ebenso, wie alle anderen umkehrbaren Lichtreactionen, mit dazu beitragen kann, die Gesetze kennen zu lernen, welche die Umwandlung der strahlenden in chemische Energie beherrschen.